

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-31732
(P2002-31732A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 2 B 6/13

識別記号

F I

G 0 2 B 6/12

テ-マ-ト* (参考)

M 2 H 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-344167 (P2000-344167)

(22) 出願日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)

(31) 優先権主張番号 特願平11-320822

(32) 優先日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-39235 (P2000-39235)

(32) 優先日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-82191 (P2000-82191)

(32) 優先日 平成12年3月23日 (2000. 3. 23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 塩田 剛史

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100075557

弁理士 西教 圭一郎 (外2名)

Fターム(参考) 2H047 KA04 PA00 PA02 PA21 PA24

PA28 QA05 QA07 TA43

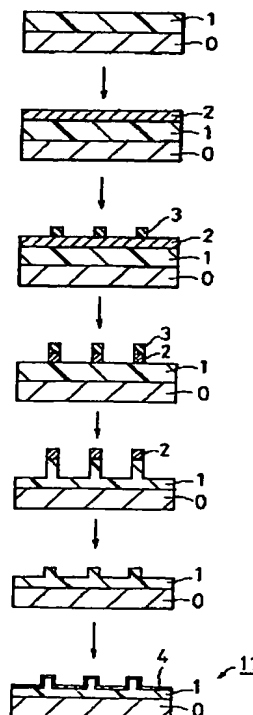
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子光導波路の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低損失で高信頼な高分子光導波路を安価で簡便に量産するために用いるコア形状複製用の金型を用いた光導波路製造方法を提供する。

【解決手段】 光導波路のコア部となる凹凸形状が形成されている金型上に、熔融状態または溶液状態の高分子を塗布し、該高分子を紫外線あるいは熱によって硬化させたのち、液体に浸漬し、金型を剥離することにより得られた凹凸転写の高分子樹脂を下部クラッドとする。こうした製造方法により、原版と高分子とが容易に剥離でき、種々の膜厚を持つ高分子光導波路が量産可能となる。



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-31732

(P2002-31732A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 2 B 6/13

識別記号

F I

G 0 2 B 6/12

テーマコード* (参考)

M 2 H 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-344167 (P2000-344167)
(22) 出願日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)
(31) 優先権主張番号 特願平11-320822
(32) 優先日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2000-39235 (P2000-39235)
(32) 優先日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願2000-82191 (P2000-82191)
(32) 優先日 平成12年3月23日 (2000. 3. 23)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 塩田 剛史
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(74) 代理人 100075557
弁理士 西教 圭一郎 (外2名)
Fターム (参考) 2H047 KA04 PA00 PA02 PA21 PA24
PA28 QA05 QA07 TA43

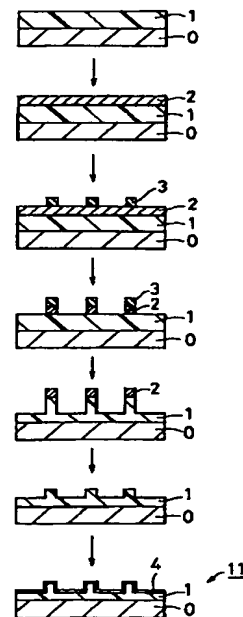
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子光導波路の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低損失で高信頼な高分子光導波路を安価で簡便に量産するために用いるコア形状複製用の金型を用いた光導波路製造方法を提供する。

【解決手段】 光導波路のコア部となる凹凸形状が形成されている金型上に、熔融状態または溶液状態の高分子を塗布し、該高分子を紫外線あるいは熱によって硬化させたのち、液体に浸漬し、金型を剥離することにより得られた凹凸転写の高分子樹脂を下部クラッドとする。こうした製造方法により、原版と高分子とが容易に剥離でき、種々の膜厚を持つ高分子光導波路が量産可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の高分子からなるクラッド層と、第1の高分子の表面に設けられた凹部に形成され、第2の高分子からなるコア部とを少なくとも備えた高分子光導波路の製造方法において、コア部を形成するための断面凸形状が形成されている原版上に、熔融状態または溶液状態の第1の高分子を塗布し、該第1の高分子を紫外線あるいは熱によって硬化させた後、該第1の高分子を原版から剥離させることにより表面に転写された凹部を備えた前記クラッド層を得る工程を含むことを特徴とする高分子光導波路の製造方法。

【請求項2】 第1の高分子からなるクラッド層と、第1の高分子の表面に設けられた凹部に形成され、第2の高分子からなるコア部とを少なくとも備えた高分子光導波路の製造方法において、コア部を形成するための断面凹形状が形成されている原版上に、熔融状態または溶液状態の第2の高分子を塗布し、該第2の高分子を紫外線あるいは熱によって硬化させた後、その上から熔融状態または溶液状態の第1の高分子を塗布し、硬化させた後、第1および第2の高分子を原版から剥離させる工程を含むことを特徴とする高分子光導波路の製造方法。

【請求項3】 前記原版の表面に、高分子と原版を剥離し易くするための犠牲層を形成した後、第1の高分子または第2の高分子を塗布することを特徴とする請求項1または2記載の高分子光導波路の製造方法。

【請求項4】 原版から第1の高分子または第2の高分子を剥離する際に、原版および高分子を液体雰囲気または蒸気雰囲気に曝すことを特徴とする請求項1または2記載の高分子光導波路の製造方法。

【請求項5】 犠牲層が酸化シリコン層であり、該犠牲層をエッチング除去することを特徴とする請求項3記載の高分子光導波路の製造方法。

【請求項6】 原版がシリコンウェハであり、犠牲層がシリコンウェハを熱酸化した酸化シリコンであることを特徴とする請求項3記載の高分子光導波路の製造方法。

【請求項7】 原版が高分子樹脂であり、原版および高分子を液体に浸漬して剥離することを特徴とする請求項4記載の高分子光導波路の製造方法。

【請求項8】 クラッド層およびコア部の上に、第3の高分子からなる第2のクラッド層を形成することを特徴とする請求項1または2記載の高分子光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高分子光導波路の製造方法に関し、特に光集積回路、光インターコネクション、あるいは光合分波等の光学部品を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光部品、あるいは光ファイバの基材としては、光伝搬損失が小さく、伝送帯域が広いという特徴を有する石英ガラスや多成分ガラス等の無機系の材料が広く使用されているが、最近では高分子系の材料も開発され、無機系材料に比べて加工性や価格の点で優れていることから、光導波路用材料として注目されている。例えば、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、あるいは、ポリスチレンのような透明性に優れた高分子をコアとし、そのコア材料よりも屈折率の低い高分子をクラッド材料としたコア-クラッド構造からなる平板型光導波路が作製されている (特開平3-188402号)。

【0003】 これに対して松浦らにより耐熱性の高い透明性高分子であるポリイミドを用い低損失の平板型光導波路が実現されている (特開平4-9807号)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの方法はいずれにおいても、クラッド層の表面にコア構造を形成するに際して、一枚毎にフォトリソを用いたコアパターンの形成やこれに引き続いての反応性イオンエッチングなどによる凹凸加工が必要であり、量産性や低価格化の点で課題があった。そこで、導波路のコアパターンに対応した表面を凹凸加工した金型を用いて射出成形することにより、光導波路の量産性を向上しようとする検討が行われている。この射出成形ではガラス転移温度の低い材料しか用いることができなかった。

【0005】 本発明の目的は、低損失で高信頼な高分子光導波路を安価で簡便に量産するために用いるコア形状複製用の金型を用いた光導波路製造方法を提供することにある。このためには、種々の膜厚をもった高分子を異物残り無くきれいに剥離することが課題である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、第1の高分子からなるクラッド層と、第1の高分子の表面に設けられた凹部に形成され、第2の高分子からなるコア部とを少なくとも備えた高分子光導波路の製造方法において、コア部を形成するための断面凸形状が形成されている原版上に、熔融状態または溶液状態の第1の高分子を塗布し、該第1の高分子を紫外線あるいは熱によって硬化させた後、該第1の高分子を原版から剥離させることにより表面に転写された凹部を備えた前記クラッド層を得る工程を含むことを特徴とする高分子光導波路の製造方法を提供する。

【0007】 本発明に従えば、1) 射出成形では困難であった高耐熱性材料を用いることができるので、得られた光導波路基板に電子部品などを搭載する際のハンダ耐熱性が得られる。2) 第1の高分子を低い粘度で転写できるので、転写率がほぼ100%で忠実な転写が可能となる。3) 光導波路基板をフィルム状に成形することも可能となる。4) 高アスペクト比の成形が可能でコアの高さが

50 μ mのようなマルチモード光導波路が容易に作製可能である。

【0008】また射出成形では金型内の温度を均一化するための制御に工夫が必要であったが、本発明では樹脂を硬化させるための加熱や光照射を均一化することは容易である。

【0009】また本発明は、第1の高分子からなるクラッド層と、第1の高分子の表面に設けられた凹部に形成され、第2の高分子からなるコア部とを少なくとも備えた高分子光導波路の製造方法において、コア部を形成するための断面凹形状が形成されている原版上に、溶融状態または溶液状態の第2の高分子を塗布し、該第2の高分子を紫外線あるいは熱によって硬化させた後、その上から溶融状態または溶液状態の第1の高分子を塗布し、硬化させた後、第1および第2の高分子を原版から剥離させる工程を含むことを特徴とする高分子光導波路の製造方法を提供する。

【0010】本発明に従えば、1)射出成形では困難であった高耐熱性材料を用いることができるので、得られた光導波路基板に電子部品などを搭載する際のハンダ耐熱性が得られる。2)第1の高分子を低い粘度で転写できるので、転写率がほぼ100%で忠実な転写が可能となる。3)光導波路基板をフィルム状に成形することも可能となる。4)高アスペクト比の成形が可能でコアの高さが50 μ mのようなマルチモード光導波路が容易に作製可能である。

【0011】また射出成形では金型内の温度を均一化するための制御に工夫が必要であったが、本発明では樹脂を硬化させるための加熱や光照射を均一化することは容易である。

【0012】本発明において、前記原版の表面に、高分子と原版を剥離し易くするための犠牲層を形成した後、第1の高分子または第2の高分子を塗布することが好ましい。

【0013】本発明に従えば、犠牲層膜厚を調整することによって、金型のコア径を変更することが出来る。

【0014】従来は成形後高分子樹脂を金型から剥離しやすくするために樹脂に離型剤を混入させていたが、本発明によれば離型剤を混入する必要がないので樹脂そのものの光学特性等を低下させないで容易な剥離ができる。

【0015】また本発明において、原版から第1の高分子または第2の高分子を剥離する際に、原版および高分子を液体雰囲気または蒸気雰囲気に曝すことが好ましい。

【0016】従来は成形後高分子樹脂を金型から剥離しやすくするために樹脂に離型剤を混入させていたが、本発明によれば離型剤を混入する必要がないので樹脂そのものの光学特性等を低下させないで容易な剥離ができる。

【0017】また本発明において、犠牲層が酸化シリコン層であり、該犠牲層をエッチング除去することが好ましい。

【0018】また本発明において、原版がシリコンウェハであり、犠牲層がシリコンウェハを熱酸化した酸化シリコンであることが好ましい。

【0019】また本発明において、原版が高分子樹脂であり、原版および高分子を液体に浸漬して剥離することが好ましい。

【0020】また本発明において、クラッド層およびコア部の上に、第3の高分子からなる第2のクラッド層を形成することが好ましい。

【0021】こうした製造方法により、原版と高分子とが容易に剥離でき、種々の膜厚を持つ高分子光導波路が量産可能となる。

【0022】上下クラッド層やコアとなる高分子材料として、窒素雰囲気中でDSC (differential scanning calorimetry) 昇温速度10℃/分で測定したT_g (ガラス転移温度)が150℃以上のものが好ましく、より好ましくは200℃以上である。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の第1実施形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。光導波路のコア部となる凹凸形状が形成されている基板は、シリコン、ガラス、アルミニウム、ステンレス、ポリイミド等の基板表面に、またはそれらの基板上に高分子をコートした基板表面に、メッキやプラズマエッチング、ケミカルエッチング、レーザアブレーション等の方法により光導波路のコア部となる凹凸形状を加工したものである。

【0024】該基板上に基板と高分子を剥離するための犠牲層としての金属膜やガラス、高分子などを真空蒸着法やスパッタ法、メッキ法、基板の熱酸化などにより形成する。このようにして、目的の金型が得られる。犠牲層を除去、金型を剥離する方法としては、ケミカルエッチング等が挙げられる。

【0025】以下に、基板のポリイミド膜表面を凹凸加工し、その上から金属膜を積層させた金型の作製法を図1に基づいて説明する。

【0026】基板0の上にポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化することにより、基板上にポリイミド層1を得る。ポリアミド酸溶液に用いる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性有機溶媒を用いる。次にこの上に光回路パターンを形成するためのマスク層2を形成する。マスクとしては、アルミニウム、チタン等の金属、酸化シリコン、スピンオンガラス(SOG)、シリコン含有レジスト、感光性ポリイミドなどを用いることができる。マスク層を形成した後、フォトリジスト塗布、プリベーク、

露光、現像、アフターベークを行い、パターンニングされたレジスト層3を得る。次にレジスト層により保護されていないマスク層部分を反応性イオンエッチングやエッチング液等により除去して所望の導波路パターンとなる。マスク層2としてシリコン含有レジストや感光性ポリイミドを用いた場合はフォトレジストを使用する必要はない。

【0027】次に反応性イオンエッチングによりポリイミドの露出している部分のみを所定の深さにエッチングした後、残ったマスク層2を反応性イオンエッチングや剥離液を用いることにより除去する。その上に犠牲層4としてアルミニウム、銅などの金属膜を真空蒸着法やスパッタ法、メッキ法などにより形成する。このようにして、目的の金型が得られる。

【0028】凹凸加工した基板にシリカガラス層を犠牲層として使用する場合には、凹凸加工した基板上にシリカガラス層をスパッタ法などより10nm厚形成する。このようにして、目的の金型が得られる。

【0029】表面を凹凸加工したシリコンウェハ上に熱酸化により酸化シリコン層の犠牲層を形成する場合には、シリコンウェハを半導体LSI技術として成熟しているプラズマエッチング技術やケミカルエッチング技術を用いて、コアパターンに対応する凹凸を形成する。そのシリコンウェハを熱酸化させることにより、酸化シリコンを形成する。このようにして、所望の高分子光導波路作製用金型が作製できる。

【0030】この場合、シリコンウェハを熱酸化させることにより繰り返し高分子光導波路作製用金型が作製できる。シリカガラス層厚は10nm以下と小さいので、形成できる下部クラッドの溝幅および溝深さは10枚形成しても所望の幅±50nmに抑えられる。

【0031】次に、このようにして得られた高分子光導波路作製用金型を用いた、光導波路作製方法について説明する。ここでは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を用いたポリイミド光導波路の作製を例に挙げて説明するが、光導波路の材料としてポリアミド酸溶液以外の光学用材料の樹脂溶液などを用いて作製することももちろん可能である。

【0032】図2(A)および図2(B)において金型を用いて光導波路を作製する場合の工程の一例を工程図として示す。図2(A)の符号11は金型、12は下部クラッド層、13はコア層、14は上部クラッド層、図2(B)の符号11は金型、4は犠牲層である。まず、得られた高分子光導波路用金型11の上に第1のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化することにより、金型上にポリイミドの下部クラッド層12を形成する。次に、犠牲層のみをエッチングする液につけるなどして犠牲層4をエッチングすることにより、金型から下部クラッド層を剥離する。次に、金型との接触面であった面を上にして、この上に

コア層13となるポリイミド前駆体である第2のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化することにより、下部クラッド層上にポリイミドのコア層を形成する。次に反応性イオンエッチングなどの方法により下部クラッド層上に形成された余分のコア層を除去する。最後に上部クラッド層14となすべきポリイミドの前駆体である第1のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化する。このようにして高分子光導波路用金型を用いて埋め込み金型高分子光導波路を作製することができる。

【0033】引き続き、いくつかの実施例を用いて本発明の第1実施形態を更に詳しく説明する。なお、分子構造の異なる種々の高分子の溶液を用いることにより数限りない本発明の高分子光導波路が得られることは明らかである。したがって、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0034】実施例1

4インチのシリコン基板に2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFDB)のポリアミド酸のN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)15wt%溶液を加熱後膜厚が30μmになるようにスピンコート法により塗布した。これを70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間熱処理をしてポリイミド膜を形成した。この上に膜厚1.5μmのシリコン含有レジスト層を塗布した後約90℃でプリベークを行った。次に線幅6μm、長さ10cmの直線状光導波路パターンが100μm間隔に40本描かれたフォトマスクを用いて密着露光した後、現像液を用いて露光部分のフォトレジストを現像除去した。その後90℃でポストベークを行った。このパターンニングされたレジスト層をマスクとしてポリイミド膜を酸素の反応性イオンエッチングにより膜表面から6μmの深さまでエッチングした。次にポリイミドの上層に残ったレジスト層を剥離液で除去した。この上に犠牲層として膜厚50nmのアルミニウムを真空蒸着した。この表面の凹凸をSEMで観察しリッジの高さと幅は6μm幅、6μm高さであり、所望の形状の金型を作製することができた。

【0035】次に、6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液を金型上に加熱後膜厚が0.1mmになるようスピンコートした。その後、金型ごと10%塩酸水溶液に浸漬することによってアルミニウムをエッチングし、ポリイミド膜を金型から剥離して下部クラッド層を形成した。このポリイミド膜のTgを窒素雰囲気中、10℃/minでDSCで測定したところ335℃であった。次に、金型との接触面であった面を上にして、この上にコア層となる6FDAと4,4'-オキ

シジアニリン (ODA) のポリアミド酸約15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化することにより、下部クラッド層上にポリイミドのコア層を形成した。次に反応性イオンエッチングにより下部クラッド層上に形成された余分のコア層を除去した。最後に上部クラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化して上部クラッド層が形成される。このように下部クラッド厚0.1mmの埋め込み型光導波路が作製できた。

【0036】実施例2

4インチのシリコン基板に2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFDB)のポリアミド酸のN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)15wt%溶液を加熱後膜厚が30μmになるようにスピンコート法により塗布した。これを70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間熱処理をしてポリイミド膜を形成した。この上に膜厚1.5μmのシリコン含有レジスト層を塗布した後約90℃でプリベークを行った。次に線幅6μm、長さ10cmの直線状光導波路パターンが100μm間隔に40本描かれたフォトマスクを用いて密着露光した後、現像液を用いて露光部分のフォトレジストを現像除去した。その後90℃でポストベークを行った。このパターンニングされたレジスト層をマスクとしてポリイミド膜を酸素の反応性イオンエッチングにより膜表面から6μmの深さまでエッチングした。次にポリイミドの上層に残ったレジスト層を剥離液で除去した。この上に膜厚0.1μmのアルミニウムを蒸着した。この表面の凹凸をSEMで観察しリッジの高さと幅は6μm幅、6μm高さであり、所望の形状の金型を作製することができた。

【0037】次に、6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液を金型上に加熱後膜厚が0.7mmになるよう印刷法によりコートした。その後、金型ごと10%塩酸水溶液に浸漬することによってアルミニウムをエッチングし、ポリイミド膜を金型から剥離して下部クラッド層を形成した。次に、金型との接触面であった面を上にして、この上にコア層となる6FDAと4, 4'-オキシジアニリン(ODA)のポリアミド酸約15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化することにより、下部クラッド層上にポリイミドのコア層を形成した。次に反応性イオンエッチングにより下部クラッド層上に形成された余分のコア層を除去した。最後に上部クラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化して上部クラッド層を形成した。このように下部クラッド厚0.7mm埋め込み型光導波路が作製でき

た。

【0038】実施例3

幅6μm、高さ6μmのリッジをプラズマエッチングにより形成された4インチシリコンウェハを熱酸化により、10nm厚の酸化シリコンを形成し、高分子光導波路用金型を作製した。次に、6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液を金型上に加熱後膜厚が0.7mmになるよう印刷法によりコートした。その後、金型ごと2%フッ酸水溶液に浸漬することによって酸化シリコンをエッチングし、ポリイミド膜を金型から剥離して下部クラッド層を形成した。次に、金型との接触面であった面を上にして、この上にコア層となる6FDAと4, 4'-オキシジアニリン(ODA)のポリアミド酸約15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化することにより、下部クラッド層上にポリイミドのコア層を形成した。次に反応性イオンエッチングにより下部クラッド層上に形成された余分のコア層を除去した。最後に上部クラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化して上部クラッド層を形成した。このように下部クラッド厚0.7mm埋め込み型光導波路が作製できた。

【0039】実施例4

4インチのシリコン基板に2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TFDB)のポリアミド酸のN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)15wt%溶液を加熱後膜厚が30μmになるようにスピンコート法により塗布した。これを70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間熱処理をしてポリイミド膜を形成した。この上に膜厚1.5μmのシリコン含有レジスト層を塗布した後約90℃でプリベークを行った。次に線幅6μm、長さ10cmの直線状光導波路パターンが100μm間隔に40本描かれたフォトマスクを用いて密着露光した後、現像液を用いて露光部分のフォトレジストを現像除去した。その後90℃でポストベークを行った。このパターンニングされたレジスト層をマスクとしてポリイミド膜を酸素の反応性イオンエッチングにより膜表面から6μmの深さまでエッチングした。次にポリイミドの上層に残ったレジスト層を剥離液で除去した。この上に膜厚10nmのシリカガラスをスパッタ法により堆積した。この表面の凹凸をSEMで観察しリッジの高さと幅は6μm幅、6μm高さであり、所望の形状の金型を作製することができた。

【0040】次に、6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液を金型上に加熱後膜厚が0.1mmになるようスピンコートした。その後、金型ごと

2%フッ酸水溶液に浸漬することによってシリカガラスをエッチングし、成形ポリイミド膜を金型から剥離して下部クラッド層を形成した。次に、金型との接触面であった面を上にして、この上にコア層となる6FDAと4,4'-オキシジアニリン(ODA)のポリアミド酸約15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化することにより、下部クラッド層上にポリイミドのコア層を形成した。次に反応性イオンエッチングにより下部クラッド層上に形成された余分のコア層を除去した。最後に上部クラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化して上部クラッド層を形成した。このように下部クラッド厚0.1mmの埋め込み型光導波路が作製できた。

【0041】次に本発明の第2実施形態を詳細に説明する。光導波路のコア部となる凹凸形状が形成されている金型は、シリコン、ガラス、アルミニウム、ステンレス、ポリイミド等の基板表面に、またはそれらの基板上に高分子をコートした基板表面に、メッキやプラズマエッチング、ケミカルエッチング、レーザアブレーション等の方法により光導波路のコア部となる凹凸形状を加工したものである。

【0042】以下に、基板のポリイミド膜表面を凹凸加工した金型の作製法を図3に基づいて説明する。

【0043】基板0の上にポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化することにより、基板上にポリイミド層1を得る。ポリアミド酸溶液に用いる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性有機溶媒を用いる。次にこの上に光回路パターンを形成するためのマスク層2を形成する。マスクとしては、アルミニウム、チタン等の金属、酸化シリコン、スピニングガラス(SOG)、シリコン含有レジスト、感光性ポリイミドなどを用いることができる。マスク層を形成した後、フォトリソ塗布、アブレーション、露光、現像、アフターベークを行い、パターンニングされたレジスト層3を得る。次にレジスト層により保護されていないマスク層部分を反応性イオンエッチングやエッチング液等により除去して所望の導波路パターンとなす。マスク層2としてシリコン含有レジストや感光性ポリイミドを用いた場合はフォトリソを使用する必要はない。

【0044】次に反応性イオンエッチングによりポリイミドの露出している部分のみを所定の深さにエッチングした後、残ったマスク層2を反応性イオンエッチングや剥離液を用いることにより除去する。

【0045】次に、このようにして得られた高分子光導波路作製用金型を用いた、光導波路作製方法について説

明する。ここでは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を用いたポリイミド光導波路作製を例に挙げて説明するが、光導波路材料としてポリアミド酸溶液以外の光学用材料の樹脂溶液などを用いて作製することももちろん可能である。

【0046】図4において金型を用いて光導波路を作製する場合の工程の一例を工程図として示す。図4の符号11は金型、12は下部クラッド層、13はコア層、14は上部クラッド層である。まず、得られた高分子光導波路用金型11の上に第1のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化することにより、金型の凹部にポリイミドのコア層13を埋め込む。次に、その上に第2のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化することにより、下部クラッド層12を形成する。次に、該金型を液体に浸漬させるかまたは蒸気中に置くことにより、金型から高分子を剥離する。これで、リッジ型高分子光導波路が作製できることになる。

【0047】更に、金型との接触面であった面を上にして、この上に上部クラッド層14となるポリイミド前駆体である第2のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化して上部クラッド層を形成する。このようにして高分子光導波路用金型を用いて埋め込み型高分子光導波路を作製することができる。

【0048】引き続き、いくつかの実施例を用いて本発明の第2実施形態を更に詳しく説明する。なお、分子構造の異なる種々の高分子の溶液を用いることにより数限りない本発明の高分子光導波路が得られることは明らかである。したがって、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0049】実施例5

ガラス基板表面を線幅6 μ m、長さ10cmの直線状光導波路パターンが100 μ m間隔に40本、凹型になるように、C-F系エッチングガスを用い6 μ mエッチングした。この表面の凹凸をSEMで観察し、6 μ m幅、6 μ m深さの溝が確認され、所望の形状の金型を作製することができた。次に、コア層となる2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と4,4'-オキシジアニリン(ODA)のポリアミド酸の15wt%N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)溶液を金型凹部にスピンコート等の方法により塗布し、加熱イミド化させることにより埋め込んだ。更に、その上にクラッド層となる6FDAと2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TFDB)のポリアミド酸約15wt%DMAc溶液を加熱後0.1mm厚になるよう印刷法により塗布しこれを加熱イミド化した。その後、室温の水溶液に約10分間浸漬させることにより、ポリイミド積層膜を金型から剥離した。金型と接触していた面

を上にして、上部クラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化して上部クラッド層を形成する。このようにして、埋め込み型光導波路が作製できた。

【0050】実施例6

4インチのシリコン基板にピロメリット酸二無水物(PMDA)とODAのポリアミド酸15wt%DMAc溶液を加熱後膜厚が30 μ mになるようにスピンコート法により塗布した。加熱イミド化してポリイミド膜を形成した。この上に膜厚1.5 μ mのシリコン含有レジスト層を塗布した後約90℃でアブリベークを行った。次に線幅6 μ m、長さ10cmの直線状光導波路パターンが100 μ m間隔に40本描かれたフォトマスクを用いて密着露光した後、現像液を用いて露光部分のフォトレジストを現像除去した。その後90℃でポストベークを行った。このパターンニングされたレジスト層をマスクとしてポリイミド膜を酸素の反応性イオンエッチングにより膜表面から6 μ mの深さまでエッチングした。次にポリイミドの上層に残ったレジスト層を剥離液で除去した。この表面の凹凸をSEMで観察し、6 μ m幅、6 μ m深さの溝が確認され、所望の形状の金型を作製することができた。

【0051】次に、コア層となる6FDAとODAのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液を金型凹部にスピンコート等の方法により塗布し、加熱イミド化させることにより埋め込んだ。こうして得られたポリイミド膜のTgは308℃であった。更に、その上にクラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸約15wt%DMAc溶液を加熱後0.7mm厚になるよう印刷法により塗布しこれを加熱イミド化した。その後、室温の水溶液に約10分間浸漬させることにより、ポリイミド積層膜を金型から剥離した。金型と接触していた面を上にして、上部クラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化させた。このようにして、埋め込み型光導波路が作製できた。

【0052】次に本発明の第3実施形態を詳細に説明する。光導波路のコア部となる凹凸形状が形成されている金型は、シリコン、ガラス、アルミニウム、ステンレス、ポリイミド等の基板表面に、またはそれらの基板上に高分子をコートした基板表面に、メッキやプラズマエッチング、ケミカルエッチング、レーザアブレーション等の方法により光導波路のコア部となる凹凸形状を加工したものである。

【0053】以下に、基板のポリイミド膜表面を凹凸加工した金型の作製法を図5に基づいて説明する。

【0054】基板0の上にポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化することにより、基板上にポリイミ

ド層1を得る。ポリアミド酸溶液に用いる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性有機溶媒を用いる。次にこの上に光回路パターンを形成するためのマスク層2を形成する。マスクとしては、アルミニウム、チタン等の金属、酸化シリコン、スピンオングラス(SOG)、シリコン含有レジスト、感光性ポリイミドなどを用いることができる。マスク層を形成した後、フォトレジスト塗布、アブリベーク、露光、現像、アフターベークを行い、パターンニングされたレジスト層3を得る。次にレジスト層により保護されていないマスク層部分を反応性イオンエッチングやエッチング液等により除去して所望の導波路パターンとなる。マスク層2としてシリコン含有レジストや感光性ポリイミドを用いた場合はフォトレジストを使用する必要はない。

【0055】次に反応性イオンエッチングによりポリイミドの露出している部分のみを所定の深さにエッチングした後、残ったマスク層2を反応性イオンエッチングや剥離液を用いることにより除去する。

【0056】次に、このようにして得られた高分子光導波路作製用金型を用いた、光導波路作製方法について説明する。ここでは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を用いたポリイミド光導波路の作製を例に挙げて説明するが、光導波路の材料としてポリアミド酸溶液以外の光学用材料の樹脂溶液などを用いて作製することももちろん可能である。

【0057】図6において金型を用いて光導波路を作製する場合の工程の一例を工程図として示す。図6の符号11は金型、12は下部クラッド層、13はコア層、14は上部クラッド層である。まず、得られた高分子光導波路用金型11の上に第1のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化することにより、金型上にポリイミドの下部クラッド層12を形成する。

【0058】次に、室温で液体に10分間浸漬させ得ることにより、金型から下部クラッド層を剥離する。次に、金型との接触面であった面を上にして、この上にコア層13となるポリイミド前駆体である第2のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化することにより、下部クラッド層上にポリイミドのコア層を形成する。次に反応性イオンエッチングなどの方法により下部クラッド層上に形成された余分のコア層を除去する。最後に上部クラッド層14となすべきポリイミドの前駆体である第1のポリアミド酸溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化することにより、高分子光導波路用金型を用いて埋め込み型高分子光導波路を作製することができる。

【0059】引き続いて、いくつかの実施例を用いて本発明の第3実施形態を更に詳しく説明する。なお、分子

構造の異なる種々の高分子の溶液を用いることにより数限りない本発明の高分子光導波路が得られることは明らかである。したがって、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0060】実施例7

ガラス基板表面を線幅6 μ m、長さ10cmの直線状光導波路パターンが100 μ m間隔に40本、凸型になるように、C-F系エッチングガスを用い6 μ mエッチングした。この表面の凹凸をSEMで観察しリッジの幅と高さは6 μ m幅、6 μ m高さであり、所望の形状の金型を作製することができた。次に、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TFDB)のポリアミド酸の15wt%DMAc溶液を金型上に加熱後膜厚が0.1mmになるようスピンコートした。加熱イミド化後、水溶液に浸漬させ、ポリイミド膜を金型から剥離した。次に、金型との接触面であった面を上にして、この上にコア層となる6FDAと4,4'-オキシジアニリン(ODA)のポリアミド酸約15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化することにより、下部クラッド層上にポリイミドのコア層を形成した。次に反応性イオンエッチングにより下部クラッド層上に形成された余分のコア層を除去した。最後に上部クラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化する。このように下部クラッド厚0.1mmの埋め込み金型光導波路が作製できた。

【0061】実施例8

4インチのシリコン基板にピロメリット酸二無水物(PMDA)と4,4'-オキシジアニリン(ODA)のポリアミド酸のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)15wt%溶液を加熱後膜厚が30 μ mになるようにスピンコート法により塗布した。加熱イミド化してポリイミド膜を形成した。この上に膜厚1.5 μ mのシリコン含有レジスト層を塗布した後約90℃でプリベークを行った。次に線幅6 μ m、長さ10cmの直線状光導波路パターンが100 μ m間隔に40本描かれたフォトマスクを用いて密着露光した後、現像液を用いて露光部分のフォトレジストを現像除去した。その後90℃でポストベークを行った。このパターンニングされたレジスト層をマスクとしてポリイミド膜を酸素の反応性イオンエッチングにより膜表面から6 μ mの深さまでエッチングした。次にポリイミドの上層に残ったレジスト層を剥離液で除去した。この表面の凹凸をSEMで観察しリッジの高さと幅は6 μ m幅、6 μ m高さであり、所望の形状の金型を作製することができた。

【0062】次に、6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液を金型上に加熱後膜厚が0.

7mmになるよう印刷法によりコートした。その後、水溶液に浸漬させ、ポリイミド膜を金型から剥離した。次に、金型との接触面であった面を上にして、この上にコア層となる6FDAとODAのポリアミド酸約15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布しこれを加熱イミド化することにより、下部クラッド層上にポリイミドのコア層を形成した。次に反応性イオンエッチングにより下部クラッド層上に形成された余分のコア層を除去した。最後に上部クラッド層となる6FDAとTFDBのポリアミド酸の15wt%DMAc溶液をスピンコート等の方法により塗布し、これを加熱イミド化する。このように下部クラッド厚0.7mm埋め込み金型光導波路が作製できた。

【0063】以上の例で水溶液に浸漬するかわりに例えば80℃、85%RHの水蒸気雰囲気中に曝すことにより金型から高分子を剥離することもできる。

【0064】実施例では上下のクラッド層、コア層、金型表面の樹脂はいずれもポリイミド樹脂で説明したが、これらの層を構成する樹脂はポリイミド樹脂以外にポリウレタン、ポリエステルなど広く用いることができる。

【0065】

【発明の効果】以上詳説したように本発明によれば、1)射出成形では困難であった高耐熱性材料を用いることができるので、得られた光導波路基板に電子部品などを搭載する際のハンダ耐熱性が得られる。2)第1の高分子を低い粘度で転写できるので、転写率がほぼ100%で忠実な転写が可能となる。3)光導波路基板をフィルム状に成形することも可能となる。4)高アスペクト比の成形が可能でコアの高さが50 μ mのようなマルチモード光導波路が容易に作製可能である。

【0066】また、本発明に係る製造方法により、原板と高分子とが容易に剥離でき、種々の膜厚を持つ高分子光導波路が量産可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態において金型を作製する工程の一例を示す工程図である。

【図2】本発明の第1実施形態において金型を用いて光導波路を作製する工程の一例を示す工程図である。

【図3】本発明の第2実施形態において金型を作製する工程の一例を示す工程図である。

【図4】本発明の第2実施形態において金型を用いて光導波路を作製する工程の一例を示す工程図である。

【図5】本発明の第3実施形態において金型を作製する工程の一例を示す工程図である。

【図6】本発明の第3実施形態において金型を用いて光導波路を作製する工程の一例を示す工程図である。

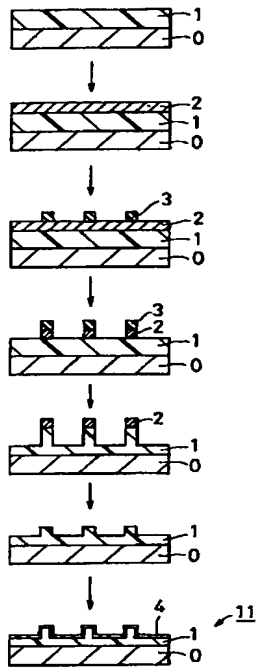
【符号の説明】

- 0 基板
- 1 ポリイミド層
- 2 マスク層

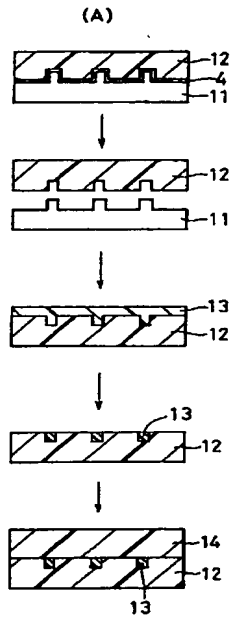
3 レジスト層
4 犠牲層
11 金型

12 下部クラッド層
13 コア層
14 上部クラッド層

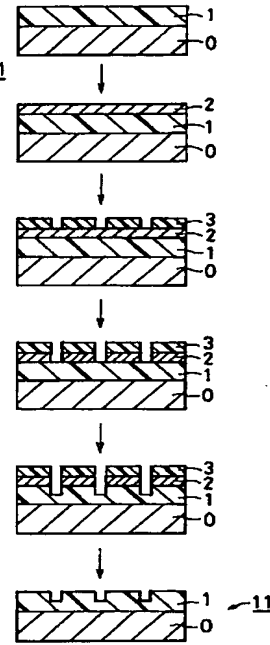
【図1】



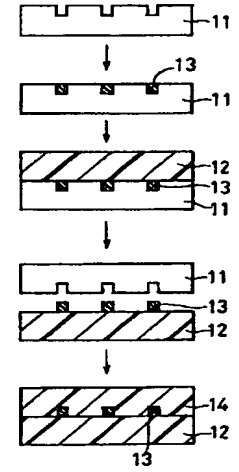
【図2】



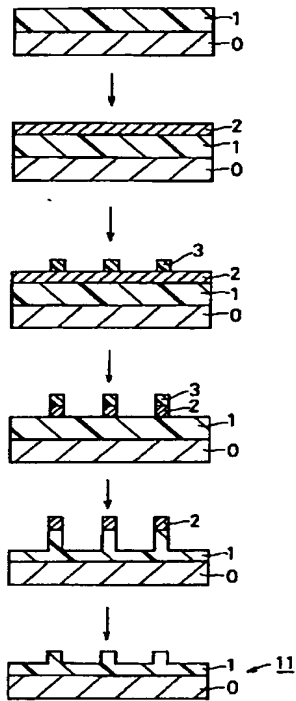
【図3】



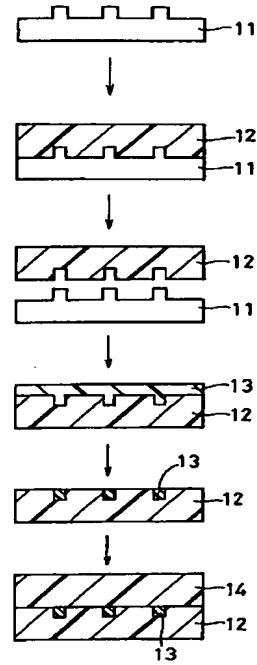
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願2000-138180 (P2000-138180)
(32) 優先日 平成12年5月11日 (2000. 5. 11)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-46348

(43) 公開日 平成6年(1994)2月18日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 4 N 5/45
5/265

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7337-5C

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平4-194141

(22) 出願日 平成4年(1992)7月21日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 沖田 圭治

長岡京市馬場岡所1番地 三菱電機エンジ

ニアリング株式会社京都事業所内

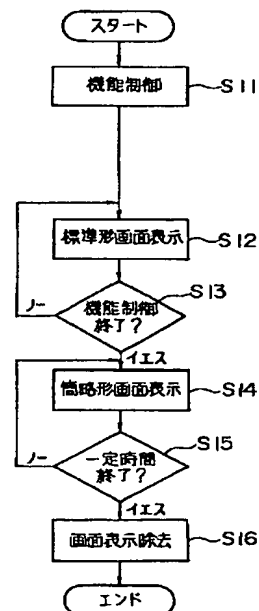
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 テレビジョン受像機

(57) 【要約】

【目的】 機能制御時は視認レベルを損なうことなく表示し、非制御時は映像信号との重複を避けるよう表示形態を切り換えるテレビジョン受像機を得る。

【構成】 機能制御を実施することにより標準形画面表示 (OSD) が表示される (S11, S12)。機能制御入力の操作が終了していなければ、そのままの表示を続けるが、機能制御入力の操作が終了していれば、表示形態を簡略形OSDに切り換える (S13, S14)。そして、一定時間経過後画面表示を消す (S16)。すなわち、上記標準形OSDと簡略形OSDは、機能制御入力の有無に応じて切り換えるようになされ、制御時は視認レベルを損なうことなく標準形OSDによって画面表示し、非制御時は画面表示と映像信号の重複が少なくなるように簡略形OSDによって画面表示する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 機能制御入力に基づく機能制御種別とその制御量をテレビ画面上に大面積表示する標準形画面表示機能を備えたテレビジョン受像機において、上記標準形画面表示機能に対し、機能制御種別とその制御量を表示画面上に小画面表示する簡易形画面表示機能を備えると共に、上記機能制御入力の有無に応じて上記標準形画面表示機能と上記簡易形画面表示機能との表示形態を切り換える切換手段を備えたことを特徴とするテレビジョン受像機。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、機能制御入力に基づく機能制御量を表示できるテレビジョン受像機に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のテレビジョン受像機において、機能制御量表示は1つの機能操作に対して表示方法は固定で、機能制御終了後も一定時間経過するまでは同一表示を続けるようになっている。

【0003】 図4は従来のテレビジョン受像機における音量等の機能制御量表示の制御動作を示すフローチャートの一例である。例えば音量調整等の機能制御を実施することにより図3に示す如く画面表示がなされ（S41、S42）、機能制御を終了しても同一の表示方法により表示を続け、一定時間経過後に画面表示は除去される（S43～S46）。

【0004】 ここで、図3において、1はテレビ画面、2は機能制御種別（音量、画質、映像等）の表示位置を示し、また、3はアナログ的に目盛表示する機能制御量表示位置を示しており、機能表示及び機能制御量は視認レベルを高めるために大面積の標準形画面表示（以下、画面表示をOSDと表す）がなされる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来のテレビジョン受像機は以上のように機能表示するようになされているので、機能制御終了後も一定時間経過するまでは、機能制御量表示が画面に残るので、機能制御量の表示位置にあたる映像信号（特に字幕等）は重複して読み取り難く、その重複面積は大きなものとなっていたという問題点があった。

【0006】 この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたもので、機能制御時は視認レベルを損なうことなく表示すると共に、非制御時は映像信号との重複を避けることができるよう表示形態を切り換えることができるテレビジョン受像機を得ることを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 この発明に係るテレビジョン受像機は、機能制御入力に基づく機能制御種別とそ

の制御量をテレビ画面上に大面積表示する標準形画面表示機能を備えたテレビジョン受像機において、上記標準形画面表示機能に対し、機能制御種別とその制御量を表示画面上に小画面表示する簡易形画面表示機能を備えると共に、上記機能制御入力の有無に応じて上記標準形画面表示機能と上記簡易形画面表示機能との表示形態を切り換える切換手段を備えたものである。

【0008】

【作用】 この発明において、機能制御の表示形態の切り換えは、機能制御入力の有無により実施され機能制御を終了したときには標準形画面表示から簡略形画面表示に切り換わり、機能制御の表示と映像信号の重複を短時間で解消させる。

【0009】

【実施例】 実施例1. 以下、この発明の一実施例を図について説明する。図1は、この発明の制御動作を示すフローチャートである。また、図2と図3は簡略形OSDと標準形OSDの一例であり、図3に示す従来の標準形OSDに対し、図2に示す簡略形OSDは、機能表示位置2と、機能制御量表示位置3をテレビ画面の例えば左側の小領域に設け、機能制御量表示位置3ではデジタル的に数字表示により制御量を表示するようになされ、テレビ画面1の下部領域には映像信号の字幕表示位置4の領域を確保するようになっている。

【0010】 すなわち、図1の制御動作を示すフローチャートに従って、先ず機能制御を実施することにより標準形OSDが表示される（S11、S12）。機能制御入力の操作が終了していなければ、そのままの表示を続けるが、機能制御入力の操作が終了していれば、表示形態を簡略形OSDに切り換える（S13、S14）。そして、一定時間経過後画面表示を消す（S16）。

【0011】 すなわち、上記標準形OSDと簡略形OSDは、機能制御入力の有無に応じて切り換えるようになされ、制御時は視認レベルを損なうことなく標準形OSDによって画面表示し、非制御時は画面表示と映像信号の重複が少なくなるように簡略形OSDによって画面表示するようになっている。

【0012】

【発明の効果】 以上のように、この発明によれば、機能制御の表示の際視認レベルを十分確保でき、機能制御の表示と映像信号（特に字幕等）との重複を短時間で、かつ容易に解消できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の一実施例を示すフローチャートである。

【図2】 機能制御終了後の簡略形OSDの一例を示す画面説明図である。

【図3】 機能制御中の標準形OSDの一例を示す画面説明図である。

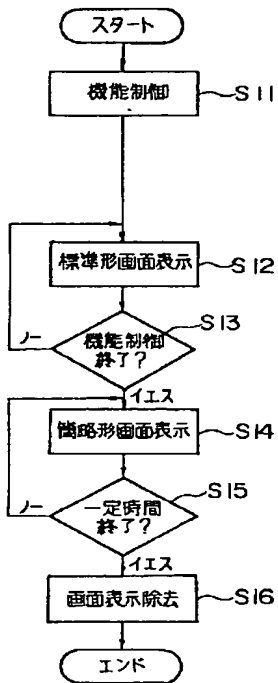
【図4】 従来例を示すフローチャートである。

【符号の説明】

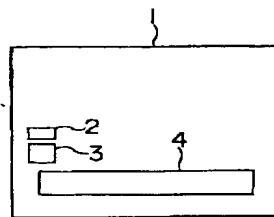
- 1 表示画面
2 機能制御種別表示位置

- 3 機能制御量表示位置
4 字幕表示位置

【図1】

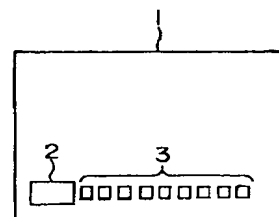


【図2】

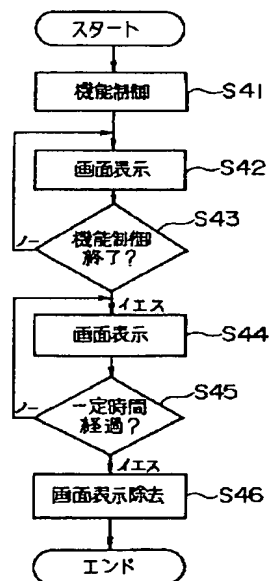


- 1: テレビ画面
2: 機能制御種別表示位置
3: 制御量表示位置
4: 字幕表示位置

【図3】



【図4】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179604

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF			
C 0 8 K 5/3412				
C 0 8 L 79/08	LRB			
G 0 3 F 7/004	5 0 4			
H 0 5 K 3/28		D		
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-327498

(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 表 利彦

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 船田 靖人

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 林 俊一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体およびポリイミド、並びにネガ型感光性材料およびネガ型パターン形成方法

(57) 【要約】

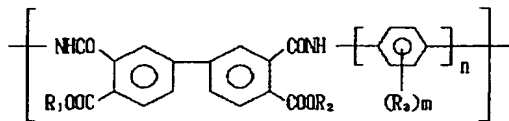
【目的】 低熱線膨張性および低弾性であり、多層基板に用いた場合に層間に応力が残存しにくく、クラックや剥離が生じにくい接着性良好なポリイミド前駆体およびポリイミドを提供し、さらに特定の感光剤を含有させたネガ型感光性材料およびネガ型パターン形成方法を提供する。

【構成】 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸誘導体に、ジアミン成分としてパラフェニレンジアミン誘導体およびフッ素化メチル置換ベンジジンを反応させることによってポリイミド前駆体およびポリイミドを合成する。また、上記ポリイミド前駆体に感光剤として特定の4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体を含有させた感光性材料は、解像度に優れたネガ型パターンが形成することができる。

【特許請求の範囲】

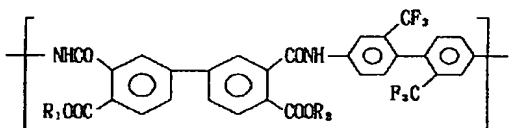
【請求項1】 下記一般式(化1)および(化2)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体。

【化1】



(但し、式中、 R_1 および R_2 は水素原子または陽イオン、エステル化反応に用いられた有機基で、かつ少なくとも一方は水素原子であり、 R_3 は芳香族環に結合した低級アルキル基である。また、 m は0または4以下の正の整数であり、 n は4以下の正の整数である。)

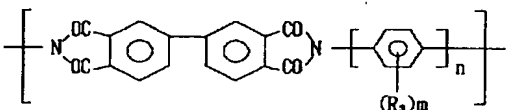
【化2】



(但し、式中、 R_1 および R_2 は水素原子または陽イオン、エステル化反応に用いられた有機基で、かつ少なくとも一方は水素原子である。)

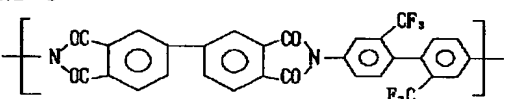
【請求項2】 下記一般式(化3)および(化4)にて示される構造単位を有するポリイミド。

【化3】



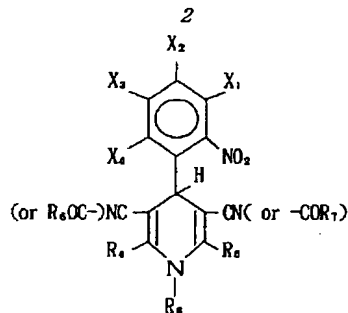
(但し、式中、 R_3 は芳香族環に結合した低級アルキル基である。また、 m は0または4以下の正の整数であり、 n は4以下の正の整数である。)

【化4】



【請求項3】 請求項1記載のポリイミド前駆体と、下記一般式(化5)にて示される4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体と、

【化5】



(但し、式中、 R_4 および R_5 は水素原子または炭素数1~3のアルキル基、 R_6 および R_7 は炭素数1~4のアルキル基もしくはアルコキシ基、アニリノ基、トリイジノ基、ベンジルオキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基から選ばれる一種、 R_8 は水素原子または炭素数1~3のアルキル基であり、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ はそれぞれ水素原子、フッ素原子、ニトロ基、メトキシ基、ジアルキルアミノ基、アミノ基、シアノ基、フッ素化アルキル基から選ばれる一種である。なお、 R_4 と R_6 、もしくは R_5 と R_7 はケト基を含む5員環、6員環、もしくは複素環の形成可能な環員となることができる。)を含むことを特徴とするネガ型感光性材料。

【請求項4】 支持基材の表面に請求項3記載のネガ型感光性材料を塗設してなる感光性基材。

【請求項5】 請求項3または4に記載のネガ型感光性材料から得られたフィルムに、フォトマスクを介して活性光線の照射を行い、さらに170℃以上に加熱処理を行なったのち、塩基性現像液にて未露光部分を除去することを特徴とするネガ型パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なポリイミド前駆体およびポリイミド、並びにネガ型感光性材料およびこれを用いたネガ型パターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体の高密度実装や高速信号処理を目的とした薄膜多層基板(特に、銅/ポリイミド基板)が注目されている。これらは逐次積層操作によって多層構造体とするために、高温加熱処理が何度も繰り返される。しかしながら、一般に絶縁膜として用いられているポリイミドフィルムは熱線膨張係数が、セラミックやガラス、シリコン、各種金属などからなる基板の熱線膨張係数よりも大きいので、最終的に得られる多層基板の各層間に残存応力が歪みとして蓄積され、結果的にクラックや層間剥離などを生じることがある。

【0003】 その対策としてポリイミドの熱線膨張係数を小さくするために、剛直な分子鎖構造を有するポリイミドが提案されている。ところが、このようなポリイミドは熱線膨張係数は低くなるが、ポリイミド同士の接着性に乏しく上記用途に用いるポリイミドとしては実用

上、満足できるものとは云えないものである。さらに、このようなポリイミドは高弾性率を有するので、前記残存応力の低減化の目的に対しては逆効果の性質を有する。

【0004】さらに、上記ポリイミドに感光性を付与した、所謂感光性ポリイミドは非感光性ポリイミドをパターン加工する工程に比べると、大幅な工程削減ができるので注目すべき技術ではあるが、上記残存応力に関しては一般的により大きくなる傾向を示すので、未だ実用的なものとは云えない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来からのポリイミドおよびポリイミドを用いてなる感光性材料が有する前記課題を解決したものであって、ポリイミド同士の接着性に優れ、しかも熱線膨張係数および弾性率が小さく多層基板とした場合でも、層間に残存応力が蓄積されにくいポリイミド、およびその前駆体としてのポリイミド前駆体を提供することを目的とする。

【0006】さらに、本発明の他の目的は上記ポリイミド前駆体を用いてなるネガ型感光性材料、およびこれを用いてなる感光性基材、並びにネガ型パターン形成方法を提供することにある。

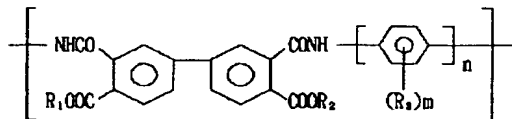
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らはポリイミドもしくはその前駆体の骨格構造について検討を重ねた結果、ポリイミド合成原料としてのテトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸誘導体を用い、ジアミン成分としてアルキル基置換可能なパラフェニレンジアミンと、フッ素化メチル置換のベンジジンを用いることによって、上記目的が達成できると見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の第1は下記一般式(化6)および(化7)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体を提供するものである。

【0009】

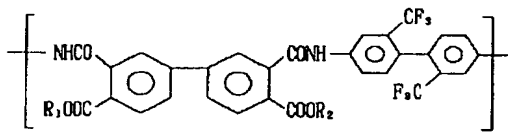
【化6】



【0010】(但し、式中、R₁ および R₂ は水素原子または陽イオン、エステル化反応に用いられた有機基で、かつ少なくとも一方は水素原子であり、R₃ は芳香族環に結合した低級アルキル基である。また、mは0または4以下の正の整数であり、nは4以下の正の整数である。)

【0011】

【化7】

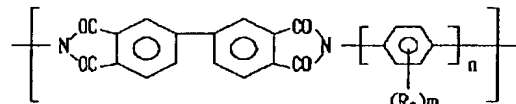


【0012】(但し、式中、R₁ および R₂ は水素原子または陽イオン、エステル化反応に用いられた有機基で、かつ少なくとも一方は水素原子である。)

また、本発明の第2は下記一般式(化8)および(化9)にて示される構造単位を有するポリイミドを提供するものである。

【0013】

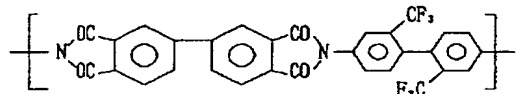
【化8】



【0014】(但し、式中、R₃ は芳香族環に結合した低級アルキル基である。また、mは0または4以下の正の整数であり、nは4以下の正の整数である。)

【0015】

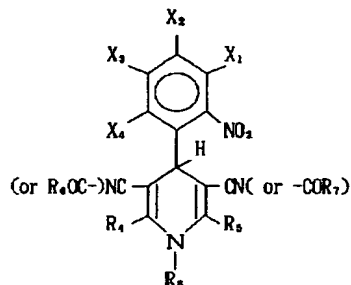
【化9】



【0016】さらに、本発明の第3は上記ポリイミド前駆体と、下記一般式(化10)にて示される4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体と、

【0017】

【化10】



【0018】(但し、式中、R₄ および R₅ は水素原子または炭素数1~3のアルキル基、R₆ および R₇ は炭素数1~4のアルキル基もしくはアルコキシ基、アニリノ基、トリイジノ基、ベンジルオキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基から選ばれる一種、R₈ は水素原子または炭素数1~3のアルキル基であり、X₁ ~ X₄ はそれぞれ水素原子、フッ素原子、ニトロ基、メトキシ基、ジアルキルアミノ基、アミノ基、シアノ基、フッ素化アルキル基から選ばれる一種である。なお、R₄ と R₅

、もしくはR₅とR₇はケト基を含む5員環、6員環、もしくは複素環の形成可能な環員となることができ、)を含むことを特徴とするネガ型感光性材料を提供するものである。

【0019】さらに、本発明の第4は支持基材の表面に、上記ネガ型感光性材料を塗設してなる感光性基材を提供するものである。

【0020】さらに、本発明の第5は上記ネガ型感光性材料から得られたフィルムに、フォトマスクを介して活性光線の照射を行い、さらに170℃以上に加熱処理を行なったのち、塩基性現像液にて未露光部分を除去することを特徴とするネガ型パターン形成方法を提供するものである。

【0021】本発明における上記(化6)および(化7)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体は、通常のイミド化処理、例えば加熱閉環や無水ピリジンを用いた化学閉環などによって、(化8)および(化9)にて示される構造単位を有するポリイミドに変換される。得られるポリイミドは露光後に熱線膨張係数および弾性率が小さく、しかもポリイミド同士の接着性に優れるという性質を有するものであり、多層基板にした場合に層間に応力が残存しにくいという特徴を有する。

【0022】このような本発明のポリイミド前駆体やポリイミドは、テトラカルボン酸成分として例えば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物や3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ハライド、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸エステルなどの3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸誘導体を用い、N-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミドなどの有機溶媒中で合成することができる。

【0023】また、ジアミン成分としては、少なくとも二種類のジアミンを用いる必要があり、その一つはベンゼン、ビフェニル、トリフェニル、ターフェニル、トルエン、キシレン、トリジンなどの芳香族環に上記(化6)や(化8)中のR₅が結合する芳香族ジアミンである。もう一つのジアミン成分はベンジジンのフッ素化メチル化物であって、(化7)や(化9)にて示される1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミンを用いる。前者のジアミン成分と後者のジアミン成分との比率は70:30~30:70、好ましくは55:45~45:55の範囲である。前者のジアミン成分が多すぎるとポリイミド同士の接着性に乏しくなり、後者のジアミン成分が多すぎると熱線膨張係数が大きくなる傾向を示し、残存応力が蓄積されやすくなる。なお、本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドは上記構造単位を有するものであれば、熱線膨張係数や弾性率などに悪影響を及ぼさない範囲で他のテトラカルボン酸成分やジアミン成分を併用しても

よいものである。

【0024】上記一般式(化6)および(化7)におけるR₁およびR₂は水素原子または陽イオン、エステル化反応に用いられた有機基で、かつ少なくとも一方は水素原子であり、R₃は芳香族環に結合した低級アルキル基である。具体的には水素原子、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、炭素数1~3のアルキル基およびそのフッ素化アルキル基、ベンジル基、アクリル基、メタクリル基、アルキロキシメチル基、ter-ブトキシ基、テトラヒドロピラニル基などが挙げられる。これらのうち好ましいものとしては、水素原子、低級アルキル基、アルキロキシメチル基が挙げられる。このようなR₁およびR₂はイミド化反応時において、容易に脱離してイミド閉環するものである。

【0025】本発明の感光性材料は露光部分が残存する、所謂ネガ型パターンを形成するものであって、上記(化6)および(化7)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体と、上記一般式(化10)にて示される4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体とを必須成分として含有するものである。

【0026】一般式(化10)にて示される化合物は、紫外線などの活性光線を照射することによって分子構造がピリジン骨格を有する構造に変化して塩基性を呈するようになり、その後の加熱処理によってさらに化学反応が進行して前記ポリイミド前駆体との間で、もしくは単独で何らかの相互作用が生じてアルカリ溶解性が低下し、未露光部分との間に溶解度差が生じて良好なネガ型パターンを得ることができる。

【0027】上記感光性を有する化合物(化10)は、ポリイミド前駆体100重量部に対して5~70重量部、好ましくは15~55重量部の範囲で配合することが望ましい。配合量が少ない場合は露光部の溶解阻止能が悪くなって溶解性コントラストが不鮮明になりやすい。また、配合量が多い場合は溶液状態で保存する際に固形分の析出が生じて溶液保存性が低下したり、パターン形成後の加熱処理時の膜厚減少が大きくなり、機械的強度も低下させることがある。

【0028】このような(化10)として好適な化合物としては、具体的には2, 6-ジメチル-3, 5-ジシアノ-4-(2'-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2'-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2', 4'-ジニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジンなどを用いることができる。

【0029】(化10)にて示される化合物は、例えば置換ベンズアルデヒドと2倍モル量のアミノクロトニトリルとを氷酢酸中で、還流させながら反応させたり、置換ベンズアルデヒドと2倍モル量のアセチルアセトンと等モル量のアンモニアとをメタノール中で反応させた

り、例えば一般的な1, 4-ジヒドロピリジン誘導体の合成法(例えば、J. Chem. Soc., 1931, 1835, 1931)に従って得ることができる。その他、西独公開公報第2003148号や西独公開公報第2005116号などに記載の方法も使用することができる。

【0030】上記ネガ型感光性材料には(化10)によって示される感光剤に加えて、必要に応じて公知の増感剤とが組み合わされて配合される。さらに、本発明のネガ型感光性材料には現像液による未露光部分の溶解除去速度を速めるために溶解促進剤を含有させることもできる。このような溶解促進剤は活性光線の照射に対しては全く不活性であるが、含有させることによって現像速度を向上させて、さらに実用的なものとすることができる。

【0031】このような溶解促進剤としては、例えば2, 6-ジメチル-3, 5-ジシアノ-4-メチル-1, 4-ジヒドロピリジンや、2, 6-ジメチル-3, 5-ジシアノ-1, 4-ジヒドロピリジンなどが挙げられ、ポリイミド前駆体100重量部に対して5~50重量部、好ましくは5~15重量部の範囲で配合することが望ましい。

【0032】次に、本発明の感光性材料を用いて感光性基材およびネガ型パターンを形成する方法の一例を以下に示す。

【0033】まず、前記本発明のポリイミド前駆体と、前記(化10)にて示す4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体を、適当な有機溶剤に溶解して感光液を調製する。次いで、この感光液をウレタン、セラミック板、アルミニウム板などの支持基材上に乾燥後の膜厚が1~30μm、好ましくは5~15μmとなるように塗布する。

【0034】塗布した塗膜を乾燥(80℃、10分程度)して感光材料とした後に、所望形状のフォトマスクを通して紫外線照射などによって露光を行ない、露光後、170~200℃で10分程度、好ましくは180~190℃で10分程度加熱し、そののち未照射部分を除去すべく浸漬法やスプレー法などを用いて現像処理を行う。現像処理に用いる現像液としては、露光膜の未照射部を適当な時間内で完全に溶解除去できるものが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ性水溶液、またはプロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリンなどの有機アルカリ性水溶液などを単独もしくは二種以上混合して用いる。また、このアルカリ性水溶液には必要に応じてアルコール類などの有機溶剤や、各種界面活性剤を含有させることもできる。

【0035】現像したのち、リンス液で洗浄することにより所望のネガ型パターンを有する画像が形成される。

【0036】以上のようにして得られた画像は最終的に

200~400℃程度に加熱処理することによって、骨格材料となるポリイミド前駆体が脱水閉環して難溶性のポリイミドに変化するので、現像液などによって膨潤することがない解像度に優れたネガ型の画像となるのである。

【0037】

【実施例】以下に本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、熱線膨張係数、弾性率、ポリイミドフィルム同士の接着性は以下の方法にて測定した。

【0038】＜熱線膨張係数＞熱線膨張係数は幅3mm、チャック間距離1cmのサンプルを、昇温速度10℃/分にて2gの荷重をかけながら引張方向の長さ変化により求めた(TMA測定法)。

【0039】＜弾性率＞膜厚10μm、幅1cm、チャック間距離5cmのサンプルを引張速度5mm/分で引張、チャートの初期勾配により求めた(引張弾性率)。

【0040】＜接着性＞各実施例および比較例に記載の操作を繰り返してポリイミドフィルム同士が隣接する2層構造のポリイミドフィルムを作成し、121℃、2気圧で100時間放置した後に基盤目試験(サンプル大きさ:1cm²、剥離力:100kg/cm²)を行った際のフィルムの層間剥離の程度で判定した。剥離せずに強固に接着している場合を○、一部もしくは全部剥離した場合を×とした。

【0041】実施例1

N-メチル-2-ピロリドン中、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(0.1モル)と、パラフェニレンジアミン(0.04モル)と、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミン(0.06モル)を約48時間反応させ、R₁=H, R₂=H, m=0, n=1である前記(化6)と、R₁=H, R₂=Hである前記(化7)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体の溶液を得た。

【0042】この溶液をガラス板上にスピンコートした後、70℃で15分間予備乾燥させ、次いで、高温加熱炉で150℃、250℃、360℃でそれぞれ1時間加熱して、(化8)および(化9)にて示される構造単位を有するポリイミドからなるフィルムを得た。

【0043】このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表1に示した。表1から明らかなように、低熱線膨張性といえる十数ppmのα値、および低弾性率といえる500kg/cm²以下のE値を示し、接着性も良好であった。

【0044】実施例2

N-メチル-2-ピロリドン中、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(0.1モル)と、パラフェニレンジアミン(0.055モル)と、

1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミン(0.045モル)を約48時間反応させ、 $R_1 = H$, $R_2 = H$, $m = 0$, $n = 1$ である前記(化6)と、 $R_1 = H$, $R_2 = H$ である前記(化7)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体の溶液を得た。

【0045】この溶液を実施例1と同様にして加熱して(化8)および(化9)にて示される構造単位を有するポリイミドからなるフィルムを得、このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表1に示した。表1から明らかなように、低熱線膨張性および低弾性率であり、接着性も良好であった。

【0046】実施例3

N-メチル-2-ピロリドン中、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(0.1モル)と、1, 1'-ビフェニル-3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミン(0.04モル)と、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミン(0.06モル)を約48時間反応させ、 $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$, $m = 1$, $n = 2$ である前記(化6)と、 $R_1 = H$, $R_2 = H$ である前記(化7)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体の溶液を得た。

【0047】この溶液を実施例1と同様にして加熱して(化8)および(化9)にて示される構造単位を有するポリイミドからなるフィルムを得、このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表1に示した。表1から明らかなように、低熱線膨張性および低弾性率であり、接着性も良好であった。

【0048】実施例4

N-メチル-2-ピロリドン中、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸(0.1モル)と、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミン(0.04モル)と、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミン(0.06モル)を約48時間反応させ、 $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$, $m = 1$, $n = 2$ である前記(化6)と、 $R_1 = H$, $R_2 = H$ である前記(化7)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体の溶液を得た。

【0049】この溶液を実施例1と同様にして加熱して(化8)および(化9)にて示される構造単位を有するポリイミドからなるフィルムを得、このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表1に示した。表1から明らかなように、低熱線膨張性および低弾性率であり、接着性も良好であった。

【0050】実施例5

N-メチル-2-ピロリドン中、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(0.1モル)と、パラフェニレンジアミン(0.045モル)と、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミン(0.05モル)と、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(0.005モル)を約48時間反応させ、 $R_1 = H$, $R_2 = H$, $m = 0$, $n = 1$ である前記(化6)と、 $R_1 = H$, $R_2 = H$ である前記(化7)にて示される構造単位を有するポリイミド前駆体の溶液を得た。なお、ジアミン成分としてのビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンは、ガラスやシリコンなどの基板に対する接着性を向上させるための成分である。

【0051】この溶液を実施例1と同様にして加熱して(化8)および(化9)にて示される構造単位を有するポリイミドからなるフィルムを得、このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表1に示した。表1から明らかなように、低熱線膨張性および低弾性率であり、接着性も良好であった。

【0052】比較例1

ジアミン成分として1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミンを用いず、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(0.1モル)と、パラフェニレンジアミン(0.1モル)とした以外は、全て実施例1と同様にした。(つまり、(化7)の構造単位を有さないポリイミドフィルムを作成した。)

【0053】このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表1に示した。表1から明らかなように、低熱線膨張性ではあるが、弾性率が高くポリイミドフィルム同士の接着性は全くなかった。

【0054】比較例2

ジアミン成分としてパラフェニレンジアミンを用いず、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(0.1モル)と、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミン(0.1モル)とした以外は、全て実施例1と同様にした。(つまり、(化6)の構造単位を有さないポリイミドフィルムを作成した。)このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表1に示した。表1から明らかなように、低弾性率で接着性良好ではあるが、熱線膨張性が高いものであった。

【0055】比較例3

テトラカルボン酸成分としてピロメリット酸二無水物(0.1モル)を用い、パラフェニレンジアミン(0.05モル)と、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミン(0.0

5モル)と反応させた以外は、全て実施例1と同様にした。

【0056】このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表1に示した。表1から明らかなように、低熱線膨張性ではあるが、弾性率が高くポリイミドフィルム同士の接着性は全くなかった。

【0057】

【表1】

実施例	α (ppm)	E(kg/cm ²)	接着性
1	15	490	○
2	13	480	○
3	12	495	○
4	12	495	○
5	17	460	○
1	6	750	×
2	25	500	○
3	10	780	×

【0058】実施例6

実施例1と同様にして得られたポリイミド前駆体の溶液に、該前駆体のカルボキシル基に対して1.1倍当量モルのクロロエチルメチルエーテルおよび1.1倍当量モルのトリエチルアミンを添加して、約0℃で2時間エステル化反応を行った。

【0059】反応終了後、濾過、メタノールによる再沈澱処理、濾別を行い、沈澱物を真空乾燥してポリアミド酸のエステル化物を得た。このエステル化物は、 $R_1 = -C_2H_4OCH_3$ 、 $R_2 = -C_2H_4OCH_3$ 、 $m = 0$ 、 $n = 1$ である前記(化6)と、 $R_1 = -C_2H_4OCH_3$ 、 $R_2 = -C_2H_4OCH_3$ である前記(化7)にて示される構造単位を有するものである。

【0060】得られたポリアミド酸のエステル化物をN-メチル-2-ピロリドンに再溶解し、この溶液を実施例1と同様にして加熱して(化8)および(化9)にて示される構造単位を有するポリイミドからなるフィルムを作成した。このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定した結果、実施例1と同様の優れた特性を示した。

【0061】実施例7~11

実施例7~11は実施例1~5に対応し、ポリイミド前

駆体溶液中に表2に記載した置換基を有した感光剤として、(化10)にて示す4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体を添加してネガ型感光性材料を作成した。

【0062】この感光性材料をシリコンウエハ上に膜厚が約5 μ mとなるようにスピンコートし、70℃で15分間予備乾燥し、そののちガラスマスクを通して250W超高压水銀灯により300mJ/cm²のエネルギー量にて露光した。

10 【0063】露光後、ホットプレート上で180℃で3分間加熱処理を行い、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド5重量%/エタノール(体積比1/1)からなる現像液で約4分間現像、水でリンスして、露光部のみがウエハ上に残るネガ型パターンを得た。次いで、高温加熱炉で150℃、250℃、360℃でそれぞれ1時間加熱してイミド化した。

【0064】このイミド化したフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表2に示した。表2から明

20 らかなように、低熱線膨張性といえる十数ppmの α 値、および低弾性率といえる500kg/cm²以下のE値を示し、接着性も良好であった。

【0065】比較例4~6

比較例4~6は実施例1~3に対応し、ポリイミド前駆体溶液中に表2に記載した置換基を有した感光剤として、(化10)にて示す4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体を添加した以外は、上記実施例7~11と同様にしてネガ型パターンを作成し、イミド化処理を行った。

30 【0066】このフィルムの熱線膨張係数(α)、弾性率(E)およびポリイミドフィルム同士の接着性を測定し、その結果を表2に示した。

【0067】比較例7

実施例7において感光剤として、(化10)にて示す4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体に該当しない2,6-ジメチル-3,5-ジアセチル-4-(4'-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジンを代用した以外は、実施例7と同様にしてネガ型パターンの作成を試みたが、現像の際に露光部および未露光部共に現像液によってパターンが溶解してしまい、所望するネガ型パターンを得ることができなかった。

【0068】

【表2】

実施例	X ₁ ~X ₄	R ₄ , R ₅	R ₆ , R ₇	R ₈	感光 剤量	α (ppm)	E (kg/cm ²)	接着 性
7	全てH	-CH ₃	-CH ₃	H	20部	13	480	○
8	全てH	-CH ₃	-CH ₃	H	20部	12	470	○
9	全てH	-CH ₃	-CH ₃	H	40部	12	480	○
10	全てH	-CH ₃	-CH ₃	H	30部	12	480	○
11	全てH	-CH ₃	-CH ₃	H	20部	18	465	○
4	全てH	-CH ₃	-CH ₃	H	20部	11	750	×
5	全てH	-CH ₃	-CH ₃	H	20部	22	530	○
6	全てH	-CH ₃	-CH ₃	H	20部	10	790	×

*) 感光剤量はポリイミド前駆体 100重量部に対する部数である。

【0069】

【発明の効果】以上のように、本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドは、少なくとも2種類のジアミン部分を有する特定の構造体であるので、熱線膨張係数および弾性率が小さく、多層基板に用いた場合に層間の残存応力が蓄積されにくく、クラックや層間剥離などを生じにくいものである。

【0070】また、本発明の感光性材料は特定の構造を有する感光剤を含有させているので、特殊な現像液では

なくアルカリ性の現像液を用いることによって、優れた解像度を有するネガ型パターンを形成することができる。従って、非感光性のポリイミドをパターン化する場合と比べて比較的簡単にしかも安価に所望のパターン形成が行え、高品質の製品供給が可能となるものである。さらに、高温加熱処理して得られる最終物は耐熱性や電気的特性、機械的特定に優れるので、半導体工業における固体素子や、回路基板の保護膜、絶縁膜を形成するための材料としても好適なものである。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179604

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NT F			
C 0 8 K 5/3412				
C 0 8 L 79/08	L R B			
G 0 3 F 7/004	5 0 4			
H 0 5 K 3/28		D		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-327498

(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 表 利彦

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 船田 靖人

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 林 俊一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体およびポリイミド、並びにネガ型感光性材料およびネガ型パターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 低熱線膨張性および低弾性であり、多層基板に用いた場合に層間に応力が残存しにくく、クラックや剥離が生じにくい接着性良好なポリイミド前駆体およびポリイミドを提供し、さらに特定の感光剤を含有させたネガ型感光性材料およびネガ型パターン形成方法を提供する。

【構成】 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸誘導体に、ジアミン成分としてパラフェニレンジアミン誘導体およびフッ素化メチル置換ベンジジンを反応させることによってポリイミド前駆体およびポリイミドを合成する。また、上記ポリイミド前駆体に感光剤として特定の4-(2'-ニトロフェニル)-4-ヒドロピリジン誘導体を含有させた感光性材料は、解像度に優れたネガ型パターンが形成することができる。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-234525

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/40	5 0 1			
B 3 2 B 27/34		7421-4F		
G 0 3 F 7/004	5 1 3			
7/027	5 1 4			
H 0 1 L 21/312		B 7352-4M		
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-49744

(22) 出願日 平成6年(1994)2月22日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 堀田 祐治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 表 利彦

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 藤井 弘文

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドパターン形成用積層体とパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 パターン形成すべき現場において、塗布工程や露光-現像処理工程を要することなく、所望のポリイミドパターンを簡単に形成すること、つまりパターン形成の省力化を図ることを目的とする。

【構成】 低分解温度を有する有機樹脂層上にポリアミド酸層を設けた積層体を作製し、この積層体のポリアミド酸層に任意の手段でパターン形成しておき、これを、パターン形成すべき現場において、ガラス基板上などに密着させて、高温加熱処理して、ポリアミド酸をポリイミドに変化させることにより、ガラス基板上などに所望のポリイミドパターンを形成する。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-234525

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/40	5 0 1			
B 3 2 B 27/34		7421-4F		
G 0 3 F 7/004	5 1 3			
7/027	5 1 4			
H 0 1 L 21/312		B 7352-4M		
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-49744

(22) 出願日 平成6年(1994)2月22日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 堀田 祐治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 表 利彦

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 藤井 弘文

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドパターン形成用積層体とパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 パターン形成すべき現場において、塗布工程や露光-現像処理工程を要することなく、所望のポリイミドパターンを簡単に形成すること、つまりパターン形成の省力化を図ることを目的とする。

【構成】 低分解温度を有する有機樹脂層上にポリアミド酸層を設けた積層体を作製し、この積層体のポリアミド酸層に任意の手段でパターン形成しておき、これを、パターン形成すべき現場において、ガラス基板上などに密着させて、高温加熱処理して、ポリアミド酸をポリイミドに変化させることにより、ガラス基板上などに所望のポリイミドパターンを形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低分解温度を有する有機樹脂層の上にポリアミド酸層が設けられていることを特徴とするポリイミドパターン形成用積層体。

【請求項2】 ポリアミド酸層がパターン形成されている請求項1に記載のポリイミドパターン形成用積層体。

【請求項3】 ポリアミド酸層が露光-現像処理によりパターン形成されている請求項1に記載のポリイミドパターン形成用積層体。

【請求項4】 請求項2または3に記載のポリイミドパターン形成用積層体を、パターン形成すべき物体上に密着させたのち、加熱によりポリアミド酸をポリイミドに変化させることにより、上記物体上にポリイミドパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリイミドパターン形成材料と、これを用いてポリイミドパターンを形成するパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子工業分野において、最近、ポリイミド材料の使用が増大してきている。これは、ポリイミドの有する耐熱性や絶縁性などの性質が高く評価されていることによる。現在、このような性質を有するポリイミドをガラス基板上などにパターン形成するには、たとえば、以下の方法が知られている。

【0003】ひとつは、ガラス基板上などにポリアミド酸をスクリーン印刷によつてパターン状に塗布し、乾燥後、硬化つまりイミド化させる方法である。他のひとつは、ガラス基板上などに感光性ポリアミド酸を塗布し、乾燥後、パターン状に露光したのち現像処理して、パターン形成し、これをイミド化させる方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、これらのパターン形成方法は、パターン形成すべき現場において、その都度、スクリーン印刷による塗布工程や、露光-現像処理工程が必要となるため、操作的に非常に面倒である。しかも、塗布装置、露光装置、現像装置などの設備投資が必要であり、さらに各工程での制御、管理などが必要となるため、コストや管理面などでの不利をさけられなかった。

【0005】本発明は、上記の事情に鑑み、パターン形成すべき現場において、塗布工程や露光-現像処理工程を要することなく、所望のポリイミドパターンを簡単に形成すること、つまりパターン形成の省力化を図ることを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために、鋭意検討した結果、あらかじめ低分解温度を有する有機樹脂層上にポリアミド酸層を設けた積層体を作製して、この積層体のポリアミド酸層を任意の手段でパターン形成しておけば、これを、パターン形成すべき現場において、ガラス基板上などに密着させて、高温加熱処理することにより、ポリアミド酸層はポリイミド層に変化し、同時に有機樹脂層は熱分解により消失して、ガラス基板上などに所望のポリイミドパターンを簡単に形成できるものであることを知り、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、第1に、ポリイミドパターン形成材料として、低分解温度を有する有機樹脂層の上にポリアミド酸層が設けられていることを特徴とするポリイミドパターン形成用積層体を提供するものである。また、第2に、この積層体のポリアミド酸層を任意の手段、とくに露光-現像処理によりパターン形成した上記積層体を提供するものである。さらに、第3に、このパターン形成した上記積層体を、パターン形成すべき物体上に密着させたのち、加熱によりポリアミド酸をポリイミドに変化させることにより、上記物体上にポリイミドパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供するものである。

【0008】

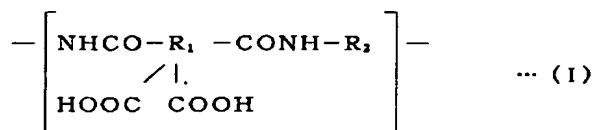
【発明の構成・作用】本発明に用いられる低分解温度を有する有機樹脂は、ポリアミド酸をポリイミドに変化させる加熱処理工程（通常350～400℃で1時間程度）において、分解する材料であればよく、とくに限定はない。具体的には、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ブチルゴム、ポリ乳酸などの材料が挙げられる。この有機樹脂からなる層の厚さは、とくに限定されないが、通常は、5～200μm程度であるのが望ましい。

【0009】本発明では、このような有機樹脂層上にポリアミド酸層を設けるが、その設け方は任意であり、ポリアミド酸溶液を塗布、乾燥するなどの方法を採用できる。ポリアミド酸の種類も限定はなく、たとえば、特開昭57-208158号公報に記載されているような各種のポリアミド酸や、感光性ポリアミド酸としてポジ型やネガ型の各種組成物を使用できる。また、このポリアミド酸層の厚さは、とくに限定されないが、通常、1～20μm程度であるのがよい。

【0010】感光性ポリアミド酸のうち、ポジ型組成物では、下記の式（I）；

3

4

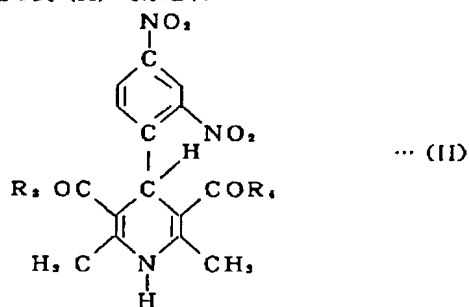


〔式中、 R_1 は4価の芳香族または脂肪族の炭化水素残基、 R_2 は2価の芳香族または脂肪族の炭化水素残基である〕で示される構造単位を有する熱可塑性ポリイミドとなりうる樹脂成分と、活性光線の照射により塩基性を呈する化合物を含む組成物があり、上記の塩基性を呈する化合物としては、たとえば、下記の式 (II) で示され*

*る化合物、つまり、2・6-ジメチル-3・5-ジカルボキシ-4-(2・4-ジニトロフェニル)-1・4-ジヒドロピリジン誘導体が挙げられる。

【0011】

【化1】



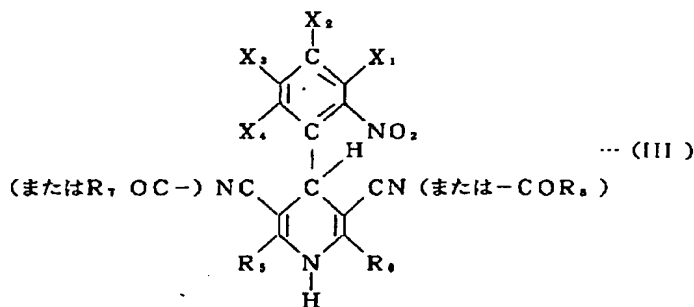
(式中、 R_1 、 R_2 はメチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、アニリノ基、o-トルイジノ基、ベンジルオキシ基などの一価の有機基である)

【0012】また、感光性ポリアミド酸のうち、ネガ型組成物では、熱硬化性ポリイミドとなる以外は上記 (I) と同様の化学構造を有する樹脂成分と、下記の式 (III) にて示される活性光線の照射により塩基性を呈する化合物と、さらに要すれば下記の式 (IV) にて示さ

れる溶解促進剤とを含む組成物を、とくに好ましい感光性ポリアミド酸として使用することができる。

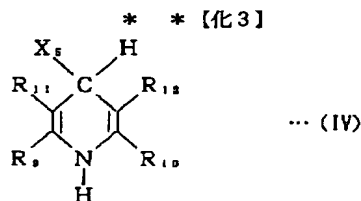
【0013】

【化2】



(式中、R₃, R₄は水素原子または炭素数1~3のアルキル基、R₇, R₈は炭素数1~4のアルキル基もしくはアルコキシ基、アニリノ基、トルイジノ基、ベンジルオキシ基、アミノ基、シア、ルキルアミノ基から選ばれる一種であり、X₁~X₄はそれぞれ水素原子、フッ素原子、ニトロ基、メトキシ基、ジアルキルアミノ基、アミノ基、シアノ基、フッ素化アルキル基から選ばれる一種である)

【0014】



(式中、R₉, R₁₀は水素原子または炭素数1~3のアルキル基、R₁₁, R₁₂は水素原子、シアノ基、アセチル基、アミド基、COOR₁₃基(R₁₃は炭素数1~5のアルキル基もしくはアルコキシ基、アニリノ基、トルイジノ基、ベンジルオキシ基から選ばれる一種である)から選ばれる一種であり、X₅は水素原子、フッ素原子、炭素数1~3のアルキル基、フッ素化アルキル基、フェニル基から選ばれる一種である)

【0015】本発明においては、このような低分解温度を有する有機樹脂層とポリアミド酸層とからなる積層体を作製し、この積層体のポリアミド酸層をあらかじめ所望のパターン形状にパターン形成しておくものである。このパターン形成は、積層体を作製する際に、ポリアミド酸をスクリーン印刷によつてパターン状に塗布する方法で行つてもよいし、ポリアミド酸層をべた塗りのち、穴開けや切断などの機械的な加工手段によりパターン形成するか、線幅300μm以下のパターンを望む場合には、感光性ポリアミド酸として前記のポジ型やネガ型の組成物を用いて、露光-現像処理によりパターン形成してもよい。

【0016】本発明においては、このように作製される

パターン化された積層体を用いて、これを、パターン形成すべき現場において、ガラス基板などのパターン形成すべき物体上に熱ロールなどの手段でよく密着させ(パターンに応じて有機樹脂層が内側または外側となるようにし)、通常350~400℃で1時間程度の加熱処理を施すことにより、パターン化されたポリアミド酸はそのままポリイミドに変化し、同時に有機樹脂層は熱分解して消失し、これにより上記基板上などに所望のポリイミドパターンが形成される。

【0017】

【発明の効果】以上のように、本発明では、ポリイミドパターン形成材料としてパターン化された特定の積層体を用い、これをガス基板上などに密着させて加熱処理す

るという簡単な手段で、所望のポリイミドパターンを形成できるから、パターン形成すべき現場において、従来のような塗布工程や露光-現像処理工程が不要であり、パターン形成の省力化に大きく寄与させることができる。

【0018】

【実施例】 つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。

【0019】 実施例1

剥離紙上にポリアクリル酸ブチル樹脂を厚さが20 μ m 10 となるように塗布、乾燥して、有機樹脂層を形成した。つぎに、この有機樹脂層上に、ピフエニルテトラカルボン酸二無水物と3・3'-ジアミノジフエニルスルホンとのポリアミド酸のジメチルアセトアミド溶液に、その樹脂固形分100重量部に対し、2・6-ジメチル-3・5-ジカルボキシメチル-4-(2'-4'-ジニトロフエニル)-1・4-ジヒドロピリジン(式(II)中のR₃, R₄=CH₃) 20重量部を配合したポジ型組成物からなる感光性ポリアミド酸溶液を、塗布し、80 20℃で乾燥して、5 μ mのポリアミド酸層を形成し、積層体とした。

【0020】 つぎに、この積層体のポリアミド酸層に対

して、ガラスマスクを通して250W超高圧水銀灯を用いて光源から30cmのところまで3分間、真空密着露光を行つた。この露光後、150℃で10分間加熱したのち、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド1・5重量%水溶液にて3分間現像し、水でリンスすることにより、ポリアミド酸層に所望のパターンを形成した。

【0021】 ついで、このパターン形成された積層体を用いて、これをガラス基板上に、ポリアクリル酸ブチル樹脂からなる有機樹脂層が外側となるように、150℃の熱ロールを用いて密着転写させたのち、380℃で1時間の加熱処理を施した。その結果、ポリアミド酸はポリイミドに変化し、同時に上記の有機樹脂層は熱分解し、ガラス基板上に所望のポリイミドパターンが形成された。

【0022】 この実施例からも明らかなように、パターン形成すべき現場においては、塗布工程や露光-現像処理工程が一切不要であり、あらかじめパターン形成した特定の積層体を用いて、これを密着および加熱処理するだけの操作でよいことから、従来に比べて、非常にコンパクトな設備によつて希望するポリイミドパターンを容易に形成できるものであることがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H05K 3/28

識別記号

庁内整理番号

D

F I

技術表示箇所

(72)発明者 船田 靖人

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内